EUROPEAN PATENT FICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

10017709

PUBLICATION DATE

20-01-98

APPLICATION DATE

03-07-96

APPLICATION NUMBER

08173867

APPLICANT: SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD;

INVENTOR: OGIWARA KAZUE;

INT.CL.

: C08L 1/26 H01M 6/18 H01M 10/40 // C08F290/02 C08G 18/64 C08G 18/81 C08L

33/20

TITLE

COMPOSITION CAPABLE OF FORMING SOLID ELECTROLYTE

ABSTRACT: PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of forming a handleable gel electrolyte, even when containing a large amount of a solvent, compatible with lithium compounds, not depositing a lithium electrolyte dissolved in a solvent, capable of forming a crosslinked structure and capable of forming a solid electrolyte.

> SOLUTION: This composition capable of forming a solid electrolyte comprises 100 pts.wt. of an unsaturated ethyl cellulose obtained by reacting 1 mole of the residual hydroxyl group of ethyl cellulose with 0.01-1 mole of the isocyanate group of an unsaturated monoisocynate, 10-100 pts.wt. of (meth) acrylonitrile, a lithium compound in an amount of 1-50 pts.wt. peror 100 pts.wt. of the total amount of the unsaturated ethyl cellulose and the (meth)acrylonitrile, and 10-1000 pts.wt. of a solvent.

COPYRIGHT: (C) JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-17709

(43)公開日 平成10年(1998)1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FΙ					技術表示箇所
C 0 8 L 1/26	LAN	/11.1TP-7TPI-1	COSL	1/26		LA	N	以所以小圆刀
HO1M 6/18			H01M			٠.	E	
10/40				10/40			В	
// C08F 290/02	MRM		C08F2			МF	R M	
C 0 8 G 18/64	NER		C08G			NE		
		審查請求	未請求 請求	•	OL	(全	6 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特顯平8 -173867		(71)出顧人	. 0001870) 6 8			
				昭和高	分子株	式会社	•	
(22) 出願日	平成8年(1996)7)	平成8年(1996)7月3日			千代田	区神 田	錦町3	丁目20番地
			(72)発明者	滝山 9	米一郎			
				神奈川	具鎌倉i	市西蘇	164-	12-4
			(72)発明者	松井	二三雄			
				神奈川	具横浜1	市金洲	区並木	1-16-2-
				503				
			(72)発明者		印重			
				群馬県	左波郡	赤堀木	間野谷	608 – 2
			(74)代理人					

(54) 【発明の名称】 固体電解質が形成可能な組成物

(57)【要約】

【課題】 (1)多量の溶剤を含んでも取り扱い可能な ゲル電解質となり;(2)リチウム化合物と相溶性があ り、溶剤に溶解したリチウム電解質を析出させず;

(3) 架橋構造の形成が可能である; 固体電解質が形成可能な組成物の提供。

【解決手段】 (a)エチルセルロースの残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシアナート基0.01~1モルを反応させて得られる不飽和エチルセルロース100重量部に対し、(b)アクリロニトリルを10~1000重量部を配合し、さらに(c)不飽和エチルセルロースとアクリロニトリルとの合計100重量部に対して、リチウム化合物を1~50重量部、および(d)溶剤を10~1000重量部を配合してなる固体電解質が形成可能な組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) エチルセルロースの残存ヒドロキ シル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイ ソシアナート基0.01~1モルを反応させて得られる 不飽和エチルセルロース100重量部に対し、

(b) (メタ)アクリロニトリルを10モル%以上含 むモノマー成分10~1000重量部を配合し、さらに (c) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成 分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を1 ~50重量部、および

前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成 分との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶 解可能な溶剤を10~1000重量部を配合してなる固 体電解質が形成可能な組成物。

【請求項2】 (a)不飽和エチルセルロース100重 量部に対し、(b)モノマー成分100~300重量部 を配合し、さらに(c)前記不飽和エチルセルロースと 前記モノマー成分との合計100重量部に対して、リチ ウム化合物を3~20重量部、および(d)前記不飽和 エチルセルロースと前記モノマー成分との合計100重 20 量部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を10 0~800重量部を配合してなる請求項1に記載の固体 電解質が形成可能な組成物。

【請求項3】 エチルセルロースの残存ヒドロキシル基 1モルに対して、不飽和モノイソシアナートのイソシア ナート基0.1~0.5モルを反応させて得られる不飽 和エチルセルロースが使用される請求項1または2に記 載の固体電解質が形成可能な組成物。

【請求項4】 リチウム化合物が、LiClO4、Li BF4、LiPF6およびLiCF3SO3からなる群から 選択された少なくとも1種である請求項1ないし3のい ずれか1項に記載の固体電解質が形成可能な組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてフィルム 電池に利用できる固体電解質が形成可能な組成物に関す るものである。

[0002]

【従来の技術および課題】従来、固体電解質として、ポ リエチレングリコール成分を有するポリマーを得る試み が盛んに行われている。例えば、ポリエチレングリコー ル自体や、ポリエチレングリコール成分を有するモノマ ーあるいはウレタン化ポリマーを、重合または重付加等 により高分子量化させることにより、機械的物性を向上 させ、反面、結晶化に伴う導電性の低下をも防止し、実 用性のあるポリマーを得ようとしている。

【0003】しかしながら、ポリエチレングリコール類 を一成分とするポリマー類は、本質的に水溶性あるいは 親水性であって、リチウム電池に要求される非水系化レ

るポリマーのフィルム元度は、非結晶性を前提とする限 り、低いものにならざるを得ない。

【0004】加えて、ポリエチレングリコール成分は、 粘着性、接着性に乏しいので、電極との接触に工夫が必 要とされる。

【0005】この他にも、最近ゴム質ポリマー同士のブ レンド系に、リチウム化合物を溶解した溶剤溶液を含浸 させて固体電解質を得る方法も提案されている。

【0006】本発明者らは、良好なイオン導電性を有す る固体電解質について検討を重ねてきたが、単にポリマ 一とリチウム化合物との併用では、目的とする導電性を 得ることは困難であり、架橋ポリマーにイオンのキャリ アとなる溶剤を含浸させた、いわゆるゲル状の電解質 (以下、ゲル電解質と略称する)でなければ目的を達成 することが難しいことを知るに至った。この場合、フィ ルムの取り扱い上、ゲルの強度をできる限り強くしなが ら、しかも多量の溶剤を含ませることが良好な導電性を 得る上で必須なことも判明した。矛盾する両者の性質、 すなわち多量の溶剤を含みながら極力ゲルの強度をあげ ることを両立させるためには、ゲルを構成するポリマー が大きな機械的強度を有していることが基本であって、 その上にポリマーは網目の粗い架橋構造、すなわちポリ マーの架橋間隔を広くして必要な架橋密度とし、加えて 架橋部分も十分な強さをもっていることが必要であるこ とも分かった。すなわちゲル電解質として要求されるポ リマーの性質は、次のように要約される。

【0007】(1) 多量の溶剤を含んでも取り扱い可 能なゲルを形成するポリマーであること。

- (2) リチウム化合物と相溶性があり、溶剤に溶解し 30 たリチウム電解質を析出させないこと。
 - (3) 架橋構造の形成が可能なこと。

【0008】本発明は、上記のようなゲル電解質に要求 されるポリマーの性質を十分に満たす固体電解質が形成 可能な組成物を提供することを目的とするものである。 [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の 結果、不飽和エチルセルロースおよび特定組成のモノマ 一成分をグラフト共重合させるステップを導入すること で上記目的を達成できることを見いだし、本発明を完成 することができた。なお、本発明に使用されるポリマー は、高極性グループに属し、スチレン・ブタジエン共重 合ゴムのような低極性ではない。

【0010】すなわち本発明は、(a) エチルセルロ ースの残存ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノ イソシアナートのイソシアナート基0.01~1モルを 反応させて得られる不飽和エチルセルロース100重量 部に対し、(b) (メタ)アクリロニトリルを10モ ル%以上含むモノマー成分10~1000重量部を配合 し、さらに(c) 前記不飽和エチルセルロースと前記 ベルの含水量とすることが著しく困難である上、得られ 50 モノマー成分との合計100重量部に対して、リチウム

20

化合物を1~50重量部、 び (d) 前記不飽和工 チルセルロースと前記モノマー成分との合計100重量 部に対して、リチウム化合物を溶解可能な溶剤を10~ 1000重量部を配合してなる固体電解質が形成可能な 組成物を提供するものである。

【0011】また本発明は、(a)不飽和エチルセルロ ース100重量部に対し、(b)モノマー成分100~ 300 重量部を配合し、さらに(c)前記不飽和エチル セルロースと前記モノマー成分との合計100重量部に 対して、リチウム化合物を3~20重量部、および (d) 前記不飽和エチルセルロースと前記モノマー成分 との合計100重量部に対して、リチウム化合物を溶解 可能な溶剤を100~800重量部を配合してなる前記 の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものであ る。

【0012】さらに本発明は、エチルセルロースの残存 ヒドロキシル基1モルに対して、不飽和モノイソシアナ ートのイソシアナート基0.1~0.5モルを反応させ て得られる不飽和エチルセルロースが使用される前記の 固体電解質が形成可能な組成物を提供するものである。 【0013】さらにまた本発明は、リチウム化合物が、 LiClO4、LiBF4、LiPF6およびLiCF3S O3からなる群から選択された少なくとも1種である前 記の固体電解質が形成可能な組成物を提供するものであ る。

[0014]

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明

(不飽和エチルセルロース) 本発明に用いられる不飽和 エチルセルロースは、エチルセルロースの残存ヒドロキ*30

$$CH_{3}$$

$$CH_{2} = C - C - C - CH_{2} - CH_{2} - OH$$

$$0$$

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

O $CH_1 = C - C - O - CH_1 - CH_2 - O - C$ CH. Ô ЙCО

【0021】この場合、ジイソシアナートには2個のイ ソシアナート基の反応性の異なるタイプ、例えば2,4 ートリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナ ート等が好適である。

【0022】エチルセルロースおよび不飽和イソシアナ ートの使用割合は、ヒドロキシル基1モルに対して、イ ソシアナート基0.01~1モル、好ましくは0.1~※50 合物も溶解可能であり、さらに両者の活性基と反応性の

*シル基1モル **ずして、不飽和モノイソシアナートのイ** ソシアナート基0.01~1モルを反応させて得られる ものである。

【0015】エチルセルロースは、セルロースのエチル エーテルであり、例えばダウ・ケミカル社から商品名 "エトセル"として市販されてもいる。現在一般に市販 されているエチルセルロースは、2置換体から3置換体 の中間レベルのものであり、残存ヒドロキシル基は8~ 12モル%位とされる。

【0016】エチルセルロースに不飽和基を導入する不 飽和モノイソシアナートとしては、次の種類が挙げられ る。

【0017】(イ) イソシアナート基と(メタ)アク リロイル基とを同一分子中に有する不飽和イソシアナー ト。例えば次式で示されるイソシアナートが挙げられ る.

【0019】(ロ) ジイソシアナートのイソシアナー ト基と不飽和モノアルコールのヒドロキシル基との当量 の反応生成物。例えば次式で示されるイソシアナートが 挙げられる。

2,4-トリレンジイソシアナート

[0020]

※0.5モルがよい。0.01モル未満ではグラフトポリ マーの形成が困難となる傾向があり、重合速度も低下す ることがある。また、架橋密度も低下して、ゲルとはな らずに可溶性ポリマーとなることがある。

【0023】エチルセルロースおよび不飽和イソシアナ ートの反応は、両者が溶解可能であり、且つリチウム化

5 ないタイプに溶解して行われる。な この場合に使用 される溶剤の使用量は、下記で説明する"リチウム化合 物を溶解可能な溶剤"の一部分として考慮される。

【0024】(モノマー成分)不飽和エチルセルロース とグラフト共重合して架橋し、自らも架橋ポリマーの一 成分となるモノマー成分は、(メタ) アクリロニトリル が好適である。理由は必ずしも明らかではないが、ニト リル基とリチウム化合物のアニオン部分との溶媒和も考 えられる。

【0025】モノマー成分の配合割合は、不飽和エチル セルロース100重量部当たり10~1000重量部、 好ましくは100~300重量部がよい。10重量部未 満ではグラフト化が不十分で、不飽和エチルセルロース の架橋構造ができず、溶剤を共存させたときにポリマー の溶解ないし弱いゲルにしかならない。逆に1000重 量部を超えると、溶剤に溶解し難くなる傾向があり、強 く取り扱いに優れたゲル電解質を形成させることが困難 となる。

【0026】モノマー成分は、(メタ)アクリロニトリ ル単独でもよいが、導電性を損なわずに溶剤への溶解性 20 を増加させるために、他のモノマーを共重合させること も可能である。この場合の(メタ)アクリロニトリルの モル%は、少なくともモノマー成分に対して10モル% 以上必要である。他のモノマーとしては、例えば(メ タ) アクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0027】(リチウム化合物)本発明に用いるリチウ ム化合物は、とくに制限を加える必要はないが、導電性 および溶剤に対する溶解性を考慮すると、実用的には、 例えばLiClO4、LiBF4、LiPF6、LiCF3 S〇3等のリチウム化合物が挙げられる。

【0028】リチウム化合物の配合割合は、不飽和エチ ルセルロースとモノマー成分との合計100重量部に対 し、1~50重量部、好ましくは3~20重量部がよ い。1 重量部未満では導電性の発現が十分ではなく、逆 に50重量部を超えて配合しても導電性は増加せず、か えって低下する場合がある。

【0029】(リチウム化合物を溶解可能な溶剤) さら に本発明においては、リチウム化合物を溶解し、ゲル電 解質を形成させるためのリチウム化合物を溶解可能な溶 剤(以下、単に溶剤ということがある)が必要である。 好適に使用される溶剤の種類を以下に記載する。

【0030】(i)カーボネート類

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチ ルカーボネート、エチルメチルカーボネート;

(ii) エステル類

ギ酸メチル、アーブチロラクトン;

(iii) エーテル類

テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、

エタン、エトキシメト シエタン、ジエチレングリコー ル、ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチル エーテル:

6

(iv) 含窒素溶剤

(4)

アセトニトリル、ジメチルアセトアミド;および

(v)含硫黄溶剤

スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキ シド。

もちろんこれら相互の併用も可能である。

【0031】これら溶剤の配合割合は、不飽和エチルセ ルロースおよびモノマー成分の合計100重量部に対 し、10~1000重量部、好ましくは100~800 重量部がよい。10重量部未満では導電性の発現が不十 分なものとなり、1000重量部を超えて配合してもフ ィルム強度を著しく弱めて実用性が損なわれる。

【0032】本発明の組成物の調製は、上記各成分を所 定量で配合し、公知の混合手段で混合することにより簡 単に行うことができる。

【0033】なお、不飽和エチルセルロースおよびモノ マー成分のグラフト共重合は、リチウム化合物およびこ れを溶解する溶剤とともに行うことができ、あるいはエ チルセルロースおよびモノマー成分をグラフト共重合さ せ、得られたグラフト物を、リチウム化合物およびこれ を溶解する溶剤に浸漬してゲル電解質を形成させてもよ

【0034】モノマー成分を重合させるときは、ラジカ ル発生剤を共存させることができ、熱重合の場合には有 機過酸化物、光開始剤あるいは光でゲル化させ、さらに 加熱硬化するときなどの場合には、光反応開始剤と有機 30 過酸化物との併用が好適である。有機過酸化物としては 中温硬化型が便利であるが、低温分解型も利用でき、例 えば過酸化ベンゾイル、 t ープチルパーオキシー2-エ チルヘキサノエート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキ シル) パーオキシカーボネート、 t-ブチルパーオキシ オクトエート、ジー t ーブチルパーオキシー3,3,5 ートリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。また、光 開始剤としては、とくに制限されないが、市販のものを そのまま利用することができる。例えばジメチルベンジ ルケタール、1 – フェニル – 2 – ヒドロキシ – 2 – メチ 40 ルプロパン-1-オン、アシロホスフィンオキシド等が 一般的に用いられる。光源も紫外線のみではなく、可視 光、近赤外光等のエネルギー線も利用でき、有機過酸化 物との併用も光ゲル化ー加熱硬化といった面から望まし いものとなる。

【0035】さらに本発明の組成物の実用化に当たって は、目的を損なわない範囲で各種の添加剤、補強材、フ ィラー、着色剤を必要に応じて併用できることは勿論で ある。

【0036】得られた本発明の組成物を例えばフィルム 1,3-ジオキソラン、ジメトキシエタン、ジエトキシ 50 の形状に成形するには、例えば所望の形状に合わせた型 内で各成分を重合させるか、 るいはフィルム状に光照 射でゲル化させ、後に所望の形状とした後、加熱硬化さ せてもよい。

[0037]

【作用】本発明者らは、鋭意検討を重ねたところ、エチ ルセルロースおよび (メタ) アクリロニトリルのグラフ ト共重合体が、頗る強靭なポリマーであり、これに多量 の溶剤およびリチウム化合物を共存させても取り扱い可 能なゲル状フィルムを形成し、イオン導電性を示すこと を見いだし、本発明を完成することができた。

[0038]

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。な お、以下の例において、(メタ)アクリロニトリルおよ びリチウム化合物を溶解可能な溶剤は、モレキュラーシ ーブを用いて水分量50ppm以下に脱水したものを用 いた。

【0039】実施例1~5

撹拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付し た1リットルセパラブルフラスコに、エチルセルロース*

* (米ダウ・ケ ル社製、商品名エトセルSTD-10 0)を300g、プロピレンカーボネート(三菱化学社 製電池グレード)を400g仕込み、溶解した後、不飽 和イソシアナートとしてイソシアナートエチルメタクリ レート(昭和電工社製、商品名MOI)6. Og、ジブ チル錫ラウレートO. 3gを加え、乾燥空気中60~6 5℃で3時間反応すると、赤外分析の結果、遊離のイソ シアナート基は完全に消失したことが確認された。計算 上はエチルセルロース15分子に対して、1個の不飽和 10 イソシアナート基が反応したことになる。さらにアクリ ロニトリル300gを加えた。これを溶液(A)とし た。表1に示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を 添加し、有機過酸化物も加えて白金電極間で0.5mm間 隔に注型し、窒素気流中、60℃2時間、80℃2時 間、さらに100℃2時間重合した後、交流インピーダ ンス法(1MHz)で導電性を測定した。結果を併せて 表1に示す。

8

[0040]

【表1】

1

(配合は重量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
浴液(A)	100	100	100	100	100
プロピレンオーポネート	260	160	160	160	160
ツーブチロラクトン	-	100		_	·· – -
ジメトキシエラン			100		_
フセトニトリル	_		_	100	_
スルネラン	-	_	<u> </u>	_	100
パーカドックス#16*	2	2	2	2	2
LICIO.	3 4	3 4	3 4	3 4	3 4
導電性					
(s/cm)	2. 3×10 ⁻⁴	3. 1×10 ⁻⁴	4. 8×10 ⁻⁴	5. 7×10 ⁻⁴	5. 3×10-4

注) * パーカドックス#16とは、化薬ヌーリー社製の商品名で あり、ピス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシ カーボネートである。

フィルム厚み 0. 54~0. 61am

フィルム強度 1020~1160g/cm²

軟らかい"こんにゃく状" フィルム性状

【0041】実施例6~10

撹拌機、還流コンデンサー、温度計、ガス導入管を付し た1リットルセパラブルフラスコに、エチルセルロース (米ダウ·ケミカル社製、商品名エトセルMED-7

※製電池グレード)を400g、不飽和イソシアナート (2,4-トリレンジイソシアナート1モルと2-ヒド ロキシプロピルメタクリレート1モルとの付加反応生成 物) 1 1g、ジブチル錫ラウレートO. 1gを加え、65 0)を200g、プロピレンカーボネート(三菱化学社 ※50 ~70℃で5時間反応すると、赤外分析の結果、遊離の イソシアナート基は完全に消失した が確認された。 計算上はエチルセルロース10分子に対して、1個の不 飽和イソシアナート基が反応したことになる。これにア クリロニトリル100gおよびイソボルニルアクリレー ト100gを加えた。これを溶液(B)とした。表2に 示す配合割合でリチウム化合物並びに溶剤を添加し、有 機過酸化物も加えて白金電極間で0.5㎜間隔に注型 * * し、窒素気流中、60 2時間、80℃2時間、さらに 100℃2時間重合した後、交流インピーダンス法(1 MHz)で導電性を測定した。結果を併せて表2に示す。

10

【0042】 【表2】

2

(配合は重量部)

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
溶液(B)	100	100	100	100	100
ブロビレンカーポネート	250	100	100	100	100
7 ープチロラクトン		150	_	-	_
ジメトキシエタン	_	_	150		-
アセトニトリル	-	_	-	150	
スル本ラン	_			_	150
パーカドックス#16	2	2	2	2	2
LiBF.	3 5	3 5	3 5	3 5	3 5
導電性					
(s/ca)	2. 4×10 ⁻⁴	3. 1×10-4	3. 7×10⁻⁴	4. 1×10 ⁻⁴	4. 9×10-

注) フィルム厚み

0.53~0.62

フィルム強度

680~1190g/cm2

フィルム性状

軟らかい "こんにゃく状"

[0043]

【発明の効果】本発明によれば、(1)多量の溶剤を含んでも取り扱い可能なゲル電解質となり得;(2)リチ※

30※ウム化合物と相溶性があり、溶剤に溶解したリチウム電

解質を析出させず; (3)架橋構造の形成が可能である; 固体電解質が形成可能な組成物が提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 18/81	NFN		C O 8 G 18/81	NFN
C.0.8.L. 33/20	1.1.1		C 0 8 T 33/20	1 1 1